

# 等离激元金属-半导体复合电极的 界面声子热输运特性\*

郑子超 李志康 桑丽霞†

(北京工业大学, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

(2025 年 5 月 27 日收到; 2025 年 7 月 12 日收到修改稿)

为了优选等离激元太阳能分解水体系中金属和半导体的复合光电极, 本文采用非平衡分子动力学方法计算了等离激元金属 Cu, Ag 和 Au 与半导体 TiO<sub>2</sub>, ZnO 和 MoS<sub>2</sub> 的复合电极在不同温度下的界面热导, 并通过计算声子态密度和声子参与率研究了不同频率的声子与界面热导的关系. 结果表明, 随温度的增加, 不同复合电极的界面热导增加. 在相同的半导体 TiO<sub>2</sub> 上, Cu-TiO<sub>2</sub> 和 Ag-TiO<sub>2</sub> 界面热导均高于 Au-TiO<sub>2</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面热导在 800 K 时可以达到 973.56 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>. 对于等离激元金属 Au, 相对 MoS<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 其与 ZnO 复合的界面导热更高; 而对于等离激元金属 Cu, Cu-TiO<sub>2</sub> 的界面热导高于预测的 Cu-ZnO, 这取决于更多处于核心热输运频段的低频声子参与界面热输运.

**关键词:** 声子热输运, 分子动力学, 等离激元金属, 复合光电极**PACS:** 31.15.xv, 44.10.+i, 65.40.-b, 73.40.Ns**DOI:** 10.7498/aps.74.20250683**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250683

## 1 引言

利用光激发下金属的局域表面等离激元共振效应 (local surface plasmon resonance, LSPR) 在半导体上负载金属纳米粒子的复合材料分解水被称为等离激元太阳能分解水, 金属的 LSPR 效应弛豫产生的热电子和高度局域热可提高分解水制氢效率<sup>[1-3]</sup>. Au 纳米材料是研究最广泛的等离激元金属, 稳定性好但价格高; Ag 纳米粒子相对不稳定, 但其 LSPR 效应要强于 Au 纳米粒子; 非贵金属 Cu 纳米材料储量丰富且低成本, 也表现出优异的 LSPR 效应<sup>[4,5]</sup>. Sang 等<sup>[6]</sup> 基于 (Au, Ag)-(ITO, TiO<sub>2</sub>) 复合结构的构建, 采用有限元方法研究发现 Ag 的吸光产热性能优于 Au, 基底可提升金属纳米粒子间的等离激元耦合强度并诱导产生高阶共振模式,

且相对 ITO 基底, (Au, Ag)-TiO<sub>2</sub> 的温升相对小. TiO<sub>2</sub> 是最早应用于分解水制氢的光催化材料且以其无毒、廉价、稳定等优点得到了广泛深入的研究<sup>[7]</sup>, 但 TiO<sub>2</sub> 作为宽带隙半导体仅吸收紫外光, 而紫外光在太阳光谱中低于 5%. 为了提高对太阳光的利用, ZnO 和 MoS<sub>2</sub> 等半导体材料也被开发研究. ZnO 具有可见光吸收能力, 且 Au, Ag 和 Au-Ag 合金负载的 ZnO 复合材料表现出了更高的稳定性和光催化活性<sup>[8]</sup>. 二维 MoS<sub>2</sub> 作为一种类似于石墨烯的层状过渡金属化合物, 具有比表面积大、抗光腐蚀能力强、析氢催化活性高等优点<sup>[9]</sup>. Sang 和 Ma<sup>[10]</sup> 利用有限元法模拟计算了 MoS<sub>2</sub>, Ag/MoS<sub>2</sub> 和 Au/MoS<sub>2</sub> 模型在光照下的电场和温度场, 证实了 Ag 和 Au 纳米粒子的热等离激元效应及其加速电极反应提高电解水析氢性能的作用. 为了明晰电极界面对局域热传递和电极界面反应的影响, Sang 和

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52176174) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn

Li<sup>[11]</sup> 已研究了 Au-TiO<sub>2</sub> 和 Au-rGO-TiO<sub>2</sub> 复合电极在光电分解水体系中的界面热传输特性, 而等离激元金属与 ZnO 和 MoS<sub>2</sub> 等半导体的复合电极的界面热传输特性的研究鲜见报道. 为了进一步优选等离激元太阳能分解水体系中金属和半导体的复合光电极, 需要开展不同等离激元金属与不同半导体复合电极的界面热传输及相关微观传热机制的研究.

界面对能量传递过程的影响不可忽视, 由于界面热阻的存在, 在界面处可以观察到明显的温度跃迁<sup>[12,13]</sup>. 在微观尺度下, 声子在界面处集中散射并反射, 使得能量难以通过界面传递到周围介质. 在光电分解水制氢反应过程中, 金属-半导体复合电极界面处电子与声子之间复杂的耦合作用会导致晶格加热和环境介质的升温. 一般来说, 界面热导与材料的振动态密度差异有关, 振动态密度的差异决定了界面两侧声子振动的耦合程度, 进而影响界面热导. 由于界面热导的实验测量在纳米尺度下面临巨大挑战, 分子动力学在模拟复杂系统的界面传热特性方面发挥着至关重要的作用<sup>[14]</sup>. 经典分子动力学模拟只考虑了体系中原子的运动, 对于电子的量子效应不予考虑. 当金属中的电子与声子强烈地脱离平衡时, 这些高能电子处于非常高的有效温度 (>4000 K) 时, 直接与基底中的声子相互作用<sup>[15]</sup>; 当电子与声子平衡时, 电子对于金属/非金属界面的界面热导大多可以忽略. Majumdar 和 Reddy<sup>[16]</sup> 利用近似玻尔兹曼输运方程的方法预测界面热导, 认为处于平衡状态时, TiN 与 MgO 界面处的电子-声子能量转移可以忽略不计. Zong 等<sup>[17]</sup> 忽略电子而仅考虑声子的影响, 计算了 Al-Si 的界面热导, 发现与实验数据有较好的一致性. Giri 等<sup>[18]</sup> 通过实验测量金属/半导体界面, 发现电子-声子散射对界面热导的贡献仅发生在电子与声子高度非平衡的条件下. 金属的 LSPR 效应弛豫产生的高度局域热与周围环境发生热耗散的过程, 是在电子和声子重新达到热平衡后进行的声子-声子散射过程, 此时电子对金属和基底之间界面热导的影响可以忽略不计<sup>[19]</sup>.

本课题组已利用非平衡分子动力学 (non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) 对 Au-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面声子热传输特性进行了研究, 着重通过声子态密度探讨了不同频率的声子与界面热导的关系<sup>[11]</sup>. 在此基础上, 本文进一步扩展复

合电极材料, 以等离激元金属 Cu, Ag 和 Au 与 TiO<sub>2</sub>, ZnO 和 MoS<sub>2</sub> 为半导体基体材料组成复合电极, 以非平衡分子动力学研究在不同材料和温度影响下复合电极的界面热导, 利用声子态密度<sup>[20]</sup> 和声子参与率<sup>[21]</sup> 探讨声子与界面热导的关系, 并与 Au-TiO<sub>2</sub> 异质结构的相关结果进行对比分析, 进而为构建高效光电分解水电极提供基于界面传热机制的优化策略.

## 2 模型构建与模拟方法

本文是之前工作的拓展, 同样采用 NEMD 方法<sup>[22-25]</sup> 进行研究. 其中步长设置为 1 fs, 在 1.0 ns 的能量最小化和 2.0 ns 的正则系综 (NVT) 弛豫后, 在微正则系综 (NVE) 下利用 Langevin 恒温器在模拟盒子的两侧施加不同温度的冷、热源以产生温度梯度, 由此可以计算不同温度下的界面热导.

复合电极材料的界面建模如图 1 所示, 建模方式和尺寸与 Sang 等<sup>[11]</sup> 一致, 其中 Au, Ag 和 TiO<sub>2</sub> 取 (001) 方向, Cu 和 ZnO 取 (010) 方向. 通过改变界面的材料和温度研究复合电极结构界面热导的变化. 本文中 Au、Ag 和 Cu 的原子间势采用 Foiles 等<sup>[26]</sup> 开发的嵌入原子势方法 (embedded atom method, EAM), MoS<sub>2</sub> 采用 Stillinger-Weber (SW) 势函数, 而 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO<sup>[27]</sup> 则采用 Matsui-Akaogi 力场的 Buckingham 势函数参数, 其中表 1 为 ZnO 的势函数参数.

表 1 ZnO 的势函数参数<sup>[27]</sup>  
Table 1. Potential function parameters of ZnO<sup>[27]</sup>.

	$A_{ij}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$B_{ij}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^6)$	$\rho_{ij}/\text{\AA}$
Zn—Zn	1819.71	0.00	0.5177
Zn—O	5940396	0.00	0.1396
O—O	271720	696.95	0.235

伦纳德-琼斯势 (Lennard-Jones potential, L-J) 函数用来描述电极材料与等离激元金属之间的界面相互作用, 由 Lorentz-Berthelot 混合规则计算出具体的参数<sup>[28,29]</sup>:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}, \quad (2)$$

其中,  $i$  和  $j$  代表体系中的非成键原子.

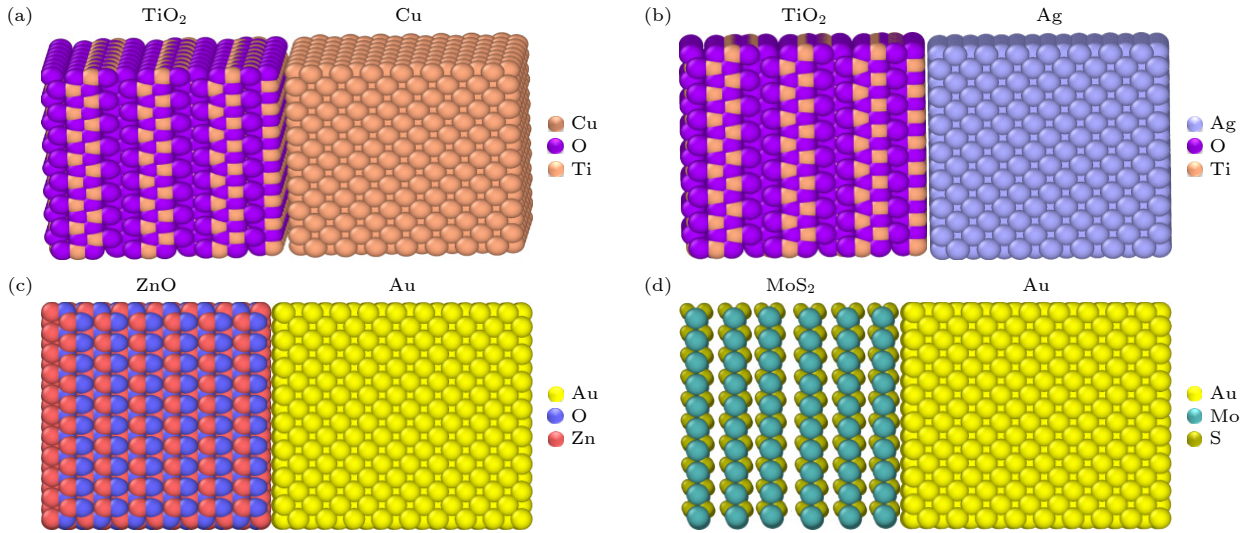

 图 1 不同复合电极的原子结构 (a) Cu-TiO<sub>2</sub>; (b) Ag-TiO<sub>2</sub>; (c) Au-ZnO; (d) Au-MoS<sub>2</sub>

 Fig. 1. Atomic structures of different composite electrodes: (a) Cu-TiO<sub>2</sub>; (b) Ag-TiO<sub>2</sub>; (c) Au-ZnO; (d) Au-MoS<sub>2</sub>.

本文利用速度自相关函数 (velocity autocorrelation function, VACF) 的傅里叶变换得到界面处原子的声子态密度 (vibrational density of states, VDOS), 并结合声子参与率 (phonon participation ratio, PPR) 研究界面处的声子热输运特性:

$$\text{VACF}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle V_j(0)V_j(t) \rangle, \quad (3)$$

$$\text{VDOS}(\omega) = \int_0^{+\infty} \text{VACF}(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (4)$$

$$\text{PPR}(\omega) = \frac{1}{N} \frac{\left[ \sum_1 \text{VDOS}_i^2(\omega) \right]^2}{\sum_1 \text{VDOS}_i^4(\omega)}, \quad (5)$$

式中,  $\omega$  为频率,  $N$  为参与计算的原子总数. 声子态密度重合度  $S$  可由 (6) 式计算, 用来衡量界面振动耦合的程度:

$$S = \frac{\left( \int_0^{\infty} \sqrt{\text{VDOS}_1(\omega)\text{VDOS}_2(\omega)} d\omega \right)^2}{\int_0^{\infty} \text{VDOS}_1(\omega) d\omega \int_0^{\infty} \text{VDOS}_2(\omega) d\omega}. \quad (6)$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 (Cu, Ag)-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面热输运特性

不同温度下 Ag-TiO<sub>2</sub> 和 Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面热导如图 2 所示, 同时与已经得到的 Au-TiO<sub>2</sub> 复合电极<sup>[11]</sup> 的界面热导进行了比较. 由图 2 可知, 三

种复合电极的界面热导均与温度成正比. 温度从 300 K 升高至 800 K, Cu-TiO<sub>2</sub> 电极的界面热导从 642.11 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> 增加到了 973.56 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>, 界面热导提升了 51.62%; Ag-TiO<sub>2</sub> 电极的界面热导从 211.53 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> 增加到了 313.22 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>, 界面热导提升了 48.1%; Au-TiO<sub>2</sub> 电极的界面热导从 72.78 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> 增加到 129.95 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>, 界面热导增加了 78.55%. 尽管 Au-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面热导随温度增加提高幅度最大, 但相对最小; 即使 Ag-TiO<sub>2</sub> 电极在 800 K 的界面热导提高了 48.1%, 但数值不到 Cu-TiO<sub>2</sub> 电极在 300 K 时界面热导的一半. 相对而言, Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极结构的界面热导不仅具有相对更大的界面热导, 而且随着温度升高界面导热性能增强更为显著, 即 Cu-TiO<sub>2</sub> 异质结构界面更有利于热量传递.

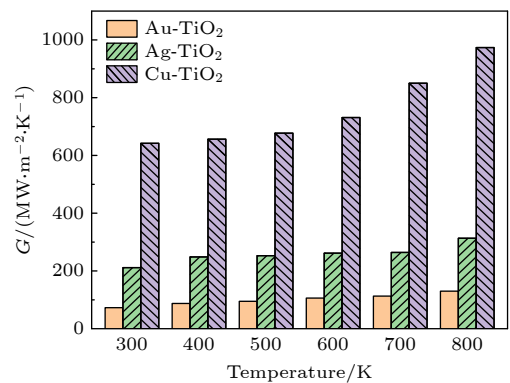

 图 2 不同温度下 Au-TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, Ag-TiO<sub>2</sub> 和 Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面热导

 Fig. 2. Interfacial thermal conductivity of Au-TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, Ag-TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> composite electrodes with different temperatures.

为了进一步揭示温度对不同等离激元金属复合电极界面热导影响的内在机理,从复合电极各组分声子态密度进行分析.图3是Cu-TiO<sub>2</sub>复合电极各组分在不同温度下的声子态密度.可以看出,Cu和TiO<sub>2</sub>的声子态密度整体随着温度升高而逐渐增大,且两者的声子态密度分布差异较大.其中,对于Cu而言,0—10 THz内的低频声子随着温度升高显著增加;而对于TiO<sub>2</sub>,其声子态密度范围更广,随着温度升高,声子频率在0—30 THz上明显增加.温度的升高,大幅增强Cu和TiO<sub>2</sub>的低频声子,更多的低频声子通过界面进行传播和传热,极大地促进界面的热传输.

图4是不同温度下Ag-TiO<sub>2</sub>复合电极各组分声子态密度.可以看出,类似于Cu-TiO<sub>2</sub>复合电极,Ag和TiO<sub>2</sub>的声子态密度整体随着温度升高也是逐渐增大,且两者的声子态密度分布差异同样较大.对于Ag而言,其截止频率比Cu更小,在7 THz左右.温度的升高,大幅增强Ag和TiO<sub>2</sub>分别在0—7 THz和0—30 THz范围的低频声子,更多的低频声子通过界面进行传播和传热,极大地促

进界面的热传输.

由此可知,由于(Cu, Ag)-TiO<sub>2</sub>复合电极的LSPR效应导致的局部温升,增强了低频声子的界面热运输,界面热导上升让更多热量传递到TiO<sub>2</sub>上,并由此促进界面反应.因为在金属-半导体异质结构的热运输中的主要热载流子为声子,温度的升高使晶格的振动更剧烈,导致更多数量的声子参与到界面传热<sup>[30]</sup>以强化热量传输.为了进一步揭示Ag-TiO<sub>2</sub>和Cu-TiO<sub>2</sub>复合电极结构的界面热导随温度变化的原因,分别计算不同温度下Ag, Cu和TiO<sub>2</sub>的声子态密度(图5).从图5可以看出,在同一温度下,金属的声子态密度大小为Cu>Ag.随着温度的升高,Cu, Ag和TiO<sub>2</sub>的声子态密度均逐渐增大,其中Ag的声子态密度频率主要集中在8 THz以下,而Cu的声子态密度频率主要集中在10 THz以下,Cu的声子态密度截止频率更大.通过比较发现,相同温度下,Cu与TiO<sub>2</sub>声子态密度重叠度 $S_{CT}$ 均优于Ag与TiO<sub>2</sub>声子态密度重叠度 $S_{AT}$ , $S_{CT}$ 在不同温度下比 $S_{AT}$ 均高了0.05左右.可见对于相同的半导体材料TiO<sub>2</sub>,Cu比Ag有着

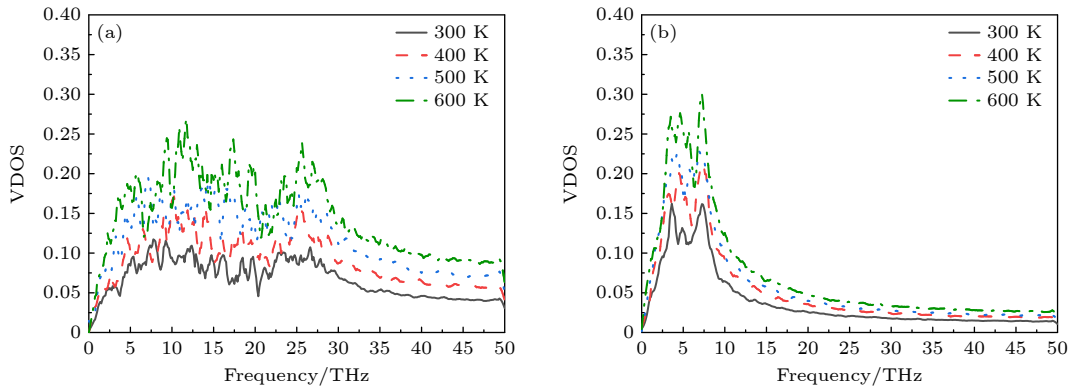


图3 Cu-TiO<sub>2</sub>复合电极各组分在不同温度下的声子态密度 (a) TiO<sub>2</sub>; (b) Cu

Fig. 3. VDOS of each component in Cu-TiO<sub>2</sub> composite electrode at different temperatures: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) Cu.

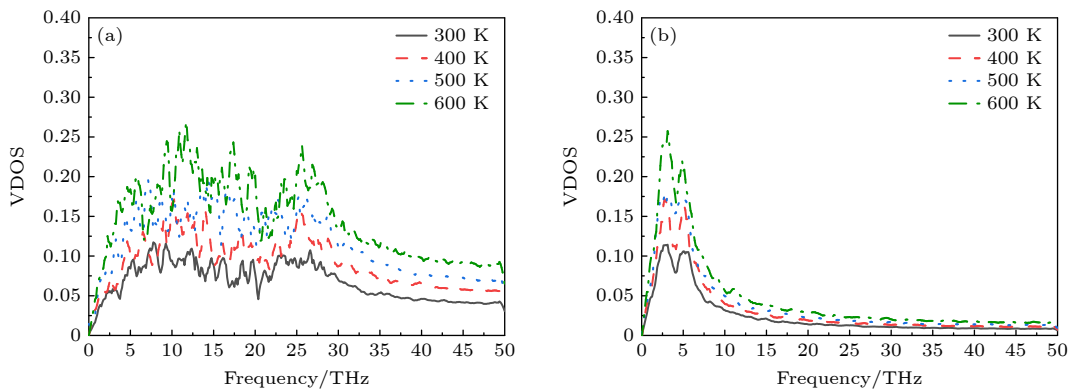


图4 Ag-TiO<sub>2</sub>复合电极各组分在不同温度下的声子态密度 (a) TiO<sub>2</sub>; (b) Ag

Fig. 4. VDOS of each component in Ag-TiO<sub>2</sub> composite electrode at different temperatures: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) Ag.

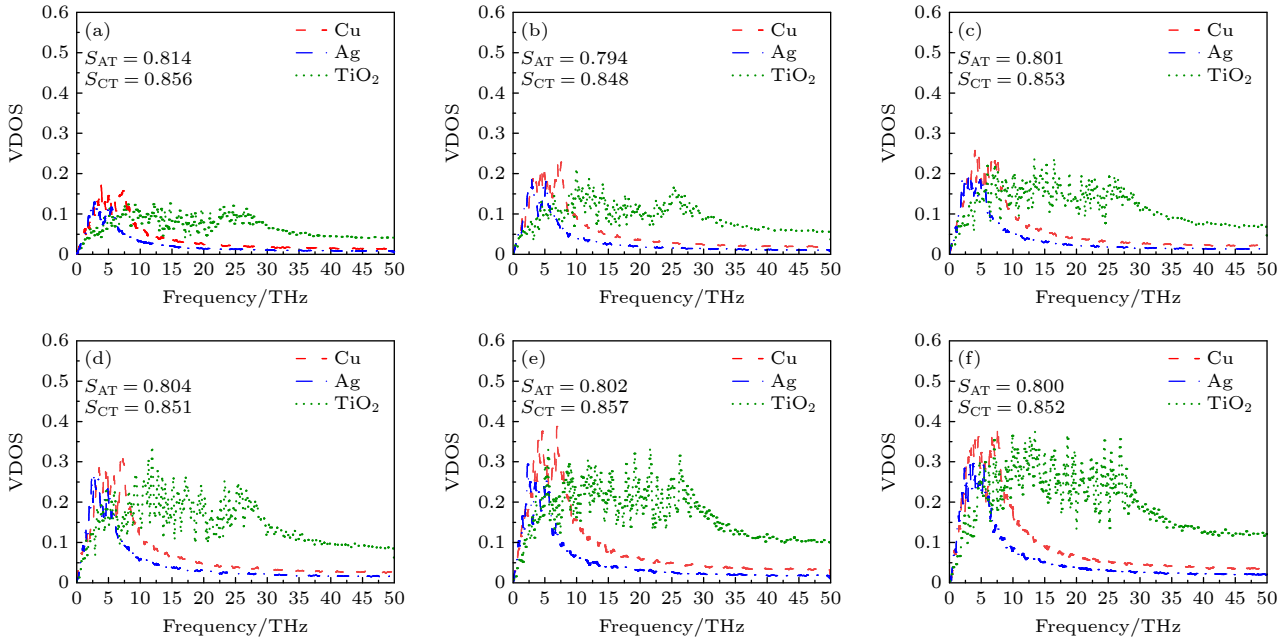


图 5 不同温度下各组分的声子态密度 (a) 300 K; (b) 400 K; (c) 500 K; (d) 600 K; (e) 700 K; (f) 800 K

Fig. 5. Phonon density of states for each component at different temperatures: (a) 300 K; (b) 400 K; (c) 500 K; (d) 600 K; (e) 700 K; (f) 800 K.

更优异的振动耦合性. 在 0—20 THz 的频率范围内, 随着温度升高, Cu 和 Ag 显著地增多了低频声子的数量. 对于 Cu, 其在 3 THz 和 7 THz 表现出两个明显的峰, 且 7 THz 的峰较 3 THz 的更强; 而 Ag 有 3 THz 和 6 THz 两个峰, 且 3 THz 的峰更强, 其峰的频率比 Cu 更低. 而对于 TiO<sub>2</sub>, 其在 10 THz 内的 VDOS 与频率呈正相关, 故 Cu 在 7 THz 处较强的峰位与 TiO<sub>2</sub> 在低频率范围的 VDOS 分布特征更为匹配. 这一匹配性差异是导致  $S_{CT}$  优于  $S_{AT}$  的关键因素. 因此在复合电极材料中 Cu-TiO<sub>2</sub> 异质结构的界面热导最大、Ag-TiO<sub>2</sub> 异质结构次之, 这种变化趋势与 Zong 等<sup>[17]</sup> 得到的相似. 以上模拟研究说明, 复合电极结构在温度较高的情况下界面的导热性能较强, 因为更多数量的低频声子参与到复合电极的界面传热, 低频声子更容易通过界面传播, 对界面热导有较大的影响.

### 3.2 Au-(MoS<sub>2</sub>, ZnO) 复合电极的界面热传输特性

图 6 为 Au-MoS<sub>2</sub> 和 Au-ZnO 复合电极结构在不同温度下的界面热导, 并与已经得到的 Au-TiO<sub>2</sub> 复合电极<sup>[11]</sup> 的界面热导进行了比较, 其中对于 Au-MoS<sub>2</sub> 的界面热导与 Liu 等<sup>[31]</sup> 的模拟结果为同一数量级. 由图 6 可以清楚地看出, 温度与界面热导的关系成正比. 温度从 300 K 升至 800 K, Au-ZnO

电极的界面热导从 167.732 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> 增加到了 324.439 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>, 提高了 93.43%, 高于 Au-TiO<sub>2</sub> 电极的界面热导提升的 78.55%; Au-MoS<sub>2</sub> 的界面热导从 140.34 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup> 增加到了 245.43 MW·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>, 提高了 74.88%, 与 Au-TiO<sub>2</sub> 电极的界面热导提升比例相当. 由此可知, 温度升高有利于界面的热量传输, 但对于相同的等离激元金属, 基体材料的影响显著, Au-ZnO 之间的界面热导最大, 其次是 Au-MoS<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub> 复合电极的界面导热性能最低, 即改变基体材料可以优化复合电极的界面热导.

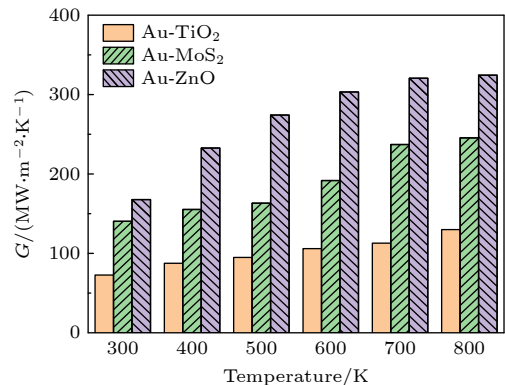


图 6 不同温度下 Au-TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, Au-MoS<sub>2</sub> 和 Au-ZnO 复合电极的界面热导

Fig. 6. Interfacial thermal conductivity of Au-TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, Au-MoS<sub>2</sub> and Au-ZnO composite electrodes at different temperatures.

为了进一步揭示温度对 Au-MoS<sub>2</sub> 复合电极界面热导影响的内在原因, 计算了各组分的声子态密度. 图 7 展示了不同温度下 Au-MoS<sub>2</sub> 电极各组分的声子态密度. 可以看出, MoS<sub>2</sub> 的声子态密度峰值在 0—5 THz 和 10—15 THz 附近, 与 Namsani 和 Singh<sup>[32]</sup> 以及 Pei 等<sup>[33]</sup> 研究得到的结果相一致. 随着温度的升高, Au 和 MoS<sub>2</sub> 的声子态密度逐渐增大, 且 MoS<sub>2</sub> 的整体 VDOS 分布显著高于 Au. 界面的声子态密度重叠度从 0.761 增长到 0.766, Au 和 MoS<sub>2</sub> 的声子耦合增强, 强化了界面处的热量传递. 图 8 是 400, 500, 600 和 700 K 下 Au-ZnO 复合电极结构各组分的声子态密度. 可以清楚地看出, 随着温度的升高, Au 和 ZnO 的声子态密度峰值均有所增加, 参与界面传热的声子数目增多, 界面的声子态密度重叠度从 0.768 增长到 0.791, 半导体与金属的界面声子态密度的失配减少, 声子耦合增强, 因此 Au 和 ZnO 复合电极的界面热导呈上升趋势.

由上述研究可以得到不同复合电极的界面热导与不同电极材料和金属原子之间的声子态密度的匹配程度有关. 与 ZnO 相比, 相同温度下 MoS<sub>2</sub>

和 Au 的声子态密度重叠度更低, 使得 Au-MoS<sub>2</sub> 复合电极的界面热导较低<sup>[34]</sup>, 且随着温度的增加, 两个复合电极的声子态密度重叠度之间的差距逐渐增加, 从 400 K 下的 0.007 增加至 700 K 下的 0.025, 这表明 Au 和 ZnO 之间的声子态密度更加匹配. 且如图 7 和图 8 所示, 不同温度下的 VDOS 表明, 声子态密度重叠度  $S$  的值随温度的升高而增加, 这与界面热导的趋势非常吻合. 温度的升高导致原子振动的非谐性增加, 从而通过非弹性散射导致声子传输系数的增加<sup>[35-37]</sup>. 这种非谐性的增加导致更多的声子在界面处非弹性散射, 导致高频声子分解为大量低频声子, 而与高频声子相比, 低频声子更有可能通过界面, 导致在较高温度下界面热导较大. 因此, 随着温度的升高, 界面热导变大.

### 3.3 Cu-ZnO 复合电极的界面热输运特性

结合上述分析, 对于相同基体材料 TiO<sub>2</sub>, Cu 作为等离激元金属时具有最高的界面热导; 而对于相同等离激元金属 Au, ZnO 作为基底材料时具有最高的界面热导, 为了获得最优的界面热导, 拟设计 Cu 作为等离激元金属和 ZnO 作为基体材料的

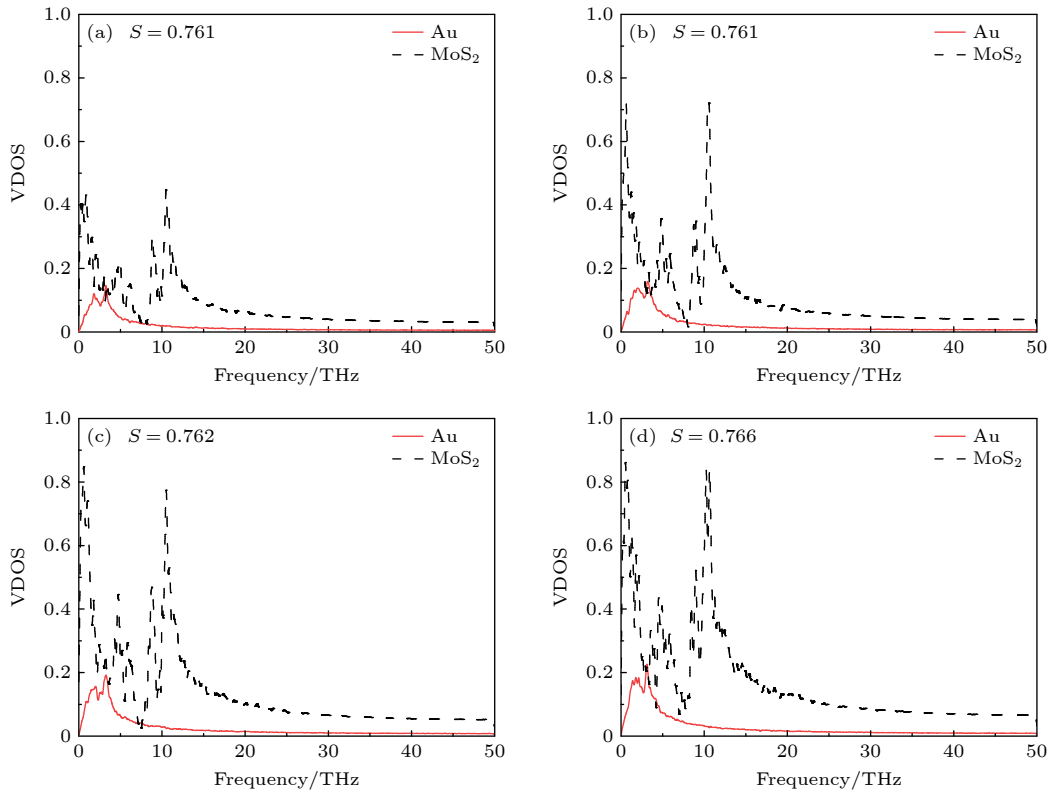


图 7 不同温度时 Au-MoS<sub>2</sub> 复合电极的声子态密度 (a) 400 K; (b) 500 K; (c) 600 K; (d) 700 K

Fig. 7. Phonon density of states for Au-MoS<sub>2</sub> composite electrodes at different temperatures: (a) 400 K; (b) 500 K; (c) 600 K; (d) 700 K.

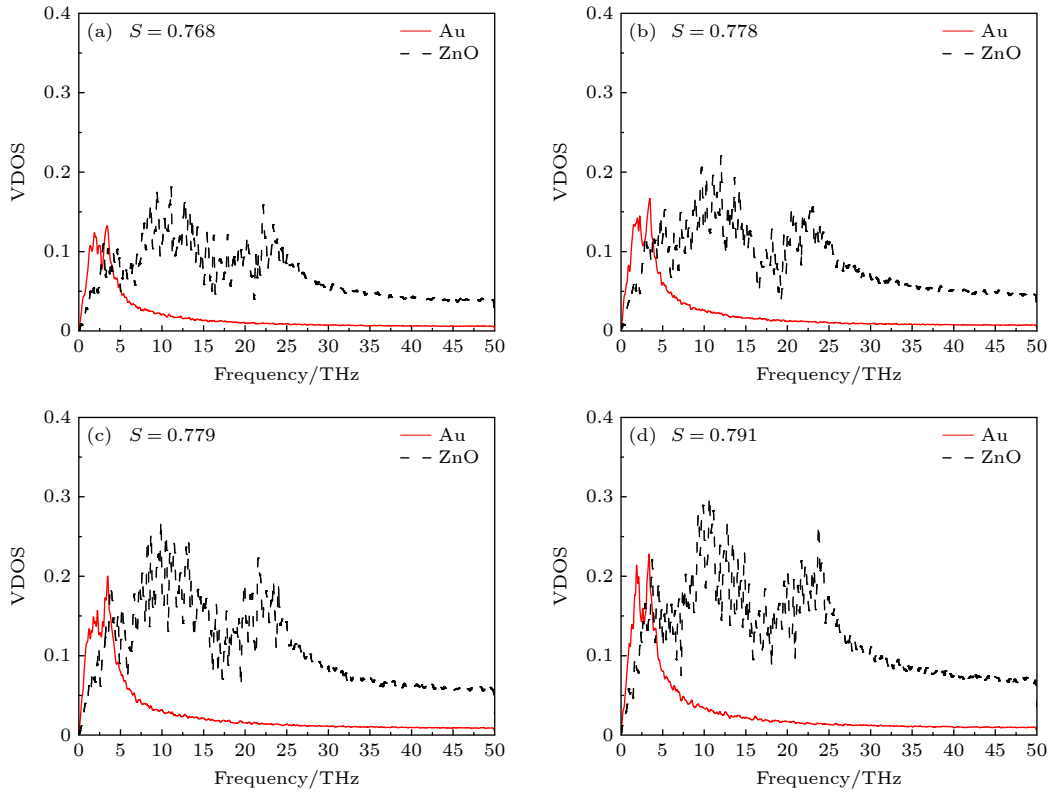


图 8 不同温度时 Au-ZnO 复合电极的声子态密度 (a) 400 K; (b) 500 K; (c) 600 K; (d) 700 K

Fig. 8. Phonon density of states for Au-ZnO composite electrodes at different temperatures: (a) 400 K; (b) 500 K; (c) 600 K; (d) 700 K.

复合电极. 由此计算了不同温度下 Cu-ZnO 复合电极的界面热导, 结果如图 9 所示, 界面热导与温度成正比, 温度从 300 K 上升到 800 K, 界面热导从  $311.861 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  增加至  $547.692 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , 提高了 75.6%. 但与之前所计算的其他界面相比较而言, Cu-ZnO 复合电极的界面热导并不是最佳, 尽管高于 Ag-TiO<sub>2</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>, Au-MoS<sub>2</sub> 和 Au-ZnO, 但是低于 Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极.

为了进一步揭示 Cu-ZnO 的界面热导较 Cu-

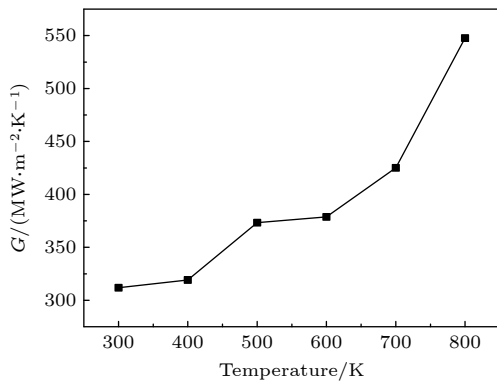


图 9 不同温度下 Cu-ZnO 复合电极的界面热导

Fig. 9. Interfacial thermal conductivity of Cu-ZnO composite electrodes at different temperatures.

TiO<sub>2</sub> 低的内在机制, 我们由速度自相关函数的傅里叶变换得到了 Cu-ZnO 复合电极各组分的声子态密度, 并将其与 Cu-TiO<sub>2</sub> 的声子态密度进行了对比, 如图 10 所示. 随着温度的升高, Cu 和 ZnO 的声子态密度峰值均有所增加, 参与界面能量传递的声子数增多, 所以界面热导随温度的增加呈上升趋势. 对于相同温度下的基底材料, TiO<sub>2</sub> 的声子态密度整体比 ZnO 略高, 且 TiO<sub>2</sub> 的截止频率比 ZnO 略大, ZnO 在 25 THz 左右, 而 TiO<sub>2</sub> 则在 30 THz 左右; 而对于相同温度下的金属材料, 不同复合电极中 Cu 的声子态密度峰值随着温度而逐渐升高, 且 300 K 下 Cu-TiO<sub>2</sub> 中的 Cu 的声子态密度峰值较 Cu-ZnO 高出 13% 左右, 而在 400 K, 500 K 和 600 K 下则均高出了 90% 左右.

由声子态密度进一步计算出了两个界面在 300 K 和 600 K 下的声子参与率, 如图 11 所示. 两个界面的声子参与率随着温度的升高变化不大, 整体上仅有略微的提高. 而在 0—10 THz 的低频范围内, 两个界面的声子参与率均在 0.7—0.8; 在高频范围内两个界面的声子参与率下降至 0.5 以下, 且 Cu-ZnO 表现出更高的声子参与率.

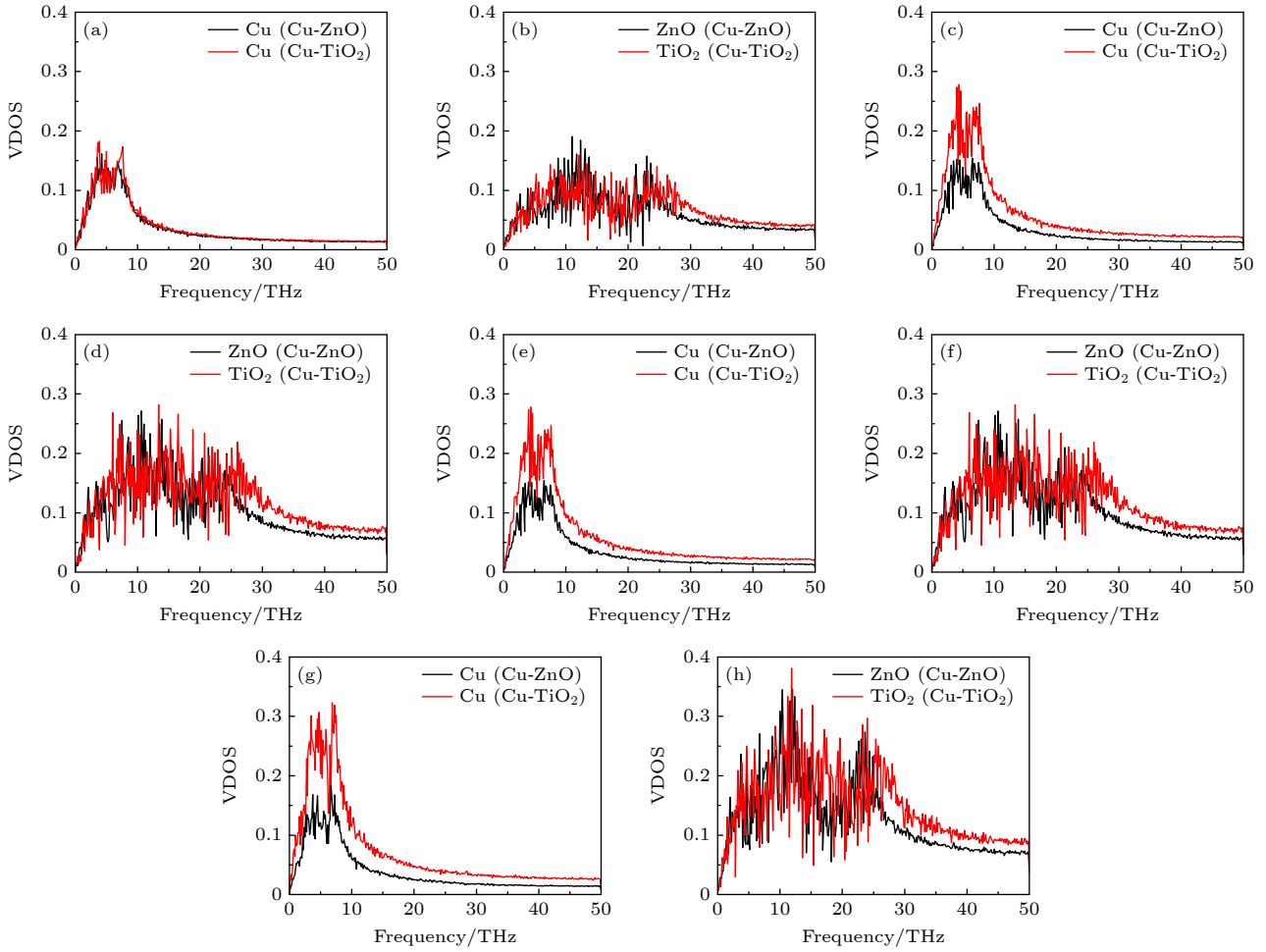


图 10 不同温度下各组分的声子态密度 (a), (b) 300 K; (c), (d) 400 K; (e), (f) 500 K; (g), (h) 600 K

Fig. 10. Phonon density of states for each component at different temperatures: (a), (b) 300 K; (c), (d) 400 K; (e), (f) 500 K; (g), (h) 600 K.

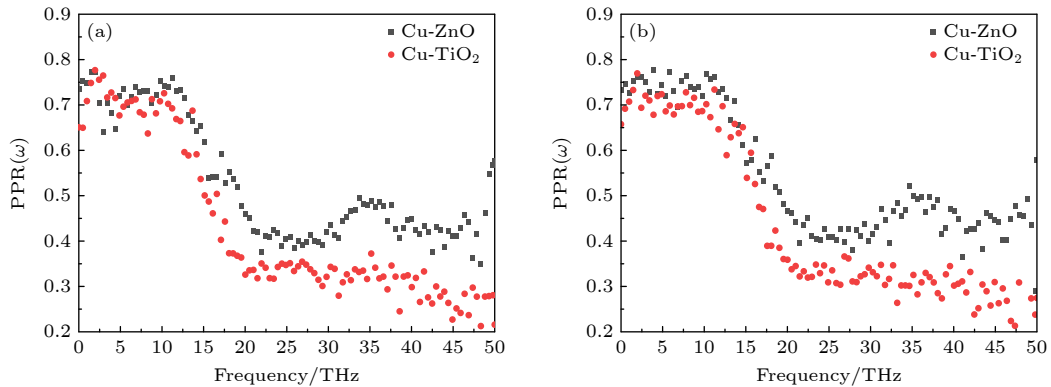


图 11 不同温度下, Cu-ZnO 和 Cu-TiO<sub>2</sub> 界面的声子参与率 (a) 300 K; (b) 600 K

Fig. 11. Phonon participation at Cu-ZnO and Cu-TiO<sub>2</sub> interfaces at different temperatures: (a) 300 K; (b) 600 K.

低频范围的高声子参与率表明 0—10 THz 的频段是核心热输运频段, 为界面声子热输运提供了主要的贡献, Cu 声子态密度的峰在此低频段内, 所以声子态密度更高的 Cu-TiO<sub>2</sub> 有更优异的界面

热导. 尽管 Cu-ZnO 在高频段表现出更高的声子参与率, 但因为高频区域并非核心热输运通道, 所以仍旧无法弥补低频声子数量较少的劣势, 使得界面热导较低. 综上所述, Cu-TiO<sub>2</sub> 处于核心热输运频

段的声子态密度显著高于 Cu-ZnO, 更多的低频声子通过界面进行传热, 从而有比 Cu-ZnO 复合电极更高的界面热导.

## 4 结 论

本文采用非平衡分子动力学模拟计算了不同复合电极材料界面热输运特性, 研究了不同温度对界面热导的影响, 分析了不同电极界面的声子态密度进一步揭示界面热导变化的内在机制, 主要结论如下.

1) 当温度从 300 K 增加到 800 K 时, 不同金属材料与 TiO<sub>2</sub> 构成的复合电极结构的界面热导均呈现上升的趋势. 复合电极的界面导热性能的强弱为 Cu-TiO<sub>2</sub>>Ag-TiO<sub>2</sub>>Au-TiO<sub>2</sub>. 通过声子态密度可以发现, Cu 的声子态密度截止频率最大, Cu 与 TiO<sub>2</sub> 声子态密度重叠度最佳.

2) 半导体基底材料与金属界面处的原子振动差异导致不同复合电极结构的界面导热性能略有不同. 在不同温度下比较 Au-ZnO, Au-TiO<sub>2</sub> 和 Au-MoS<sub>2</sub> 复合电极的界面热导, 其界面导热性能的表现 Au-ZnO>Au-MoS<sub>2</sub>>Au-TiO<sub>2</sub>. 随着温度的升高, 复合电极的声子态密度重叠度逐渐增加, 界面热导逐渐增大, 在较高温度下, Au-ZnO 结构的界面热导相对更大, 更有利于热量在界面传递.

3) 通过对比不同的金属材料 and 半导体基底材料, 设计出 Cu-ZnO 复合电极, 但其界面热导低于 Cu-TiO<sub>2</sub> 复合电极. 通过结合声子参与率和声子态密度可以发现 Cu-TiO<sub>2</sub> 处于核心热输运频段的声子态密度显著高于 Cu-ZnO.

## 参考文献

[1] Cavigli L, Milanesi A, Khlebtsov B N, Centi S, Ratto F, Khlebtsov N G, Pini R 2020 *J. Colloid Interface Sci.* **578** 358  
 [2] Czelej K, Colmenares J C, Jabłczyńska K, Ćwieka K, Werner Ł, Gradoń L 2021 *Catal. Today* **380** 156  
 [3] Ghosh U, Pal A, Pal T 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2200465  
 [4] Lou Y B, Zhang Y K, Cheng L, Chen J X, Zhao Y X 2018 *ChemSusChem* **11** 1505  
 [5] Liu L D, Zhang H F, Xing S, Zhang Y, Li S G, Wei C, Peng F, Liu X Y 2023 *Adv. Sci.* **10** 2207342

[6] Sang L X, Wang C, Zhao Y, Ren Z Y 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 14666  
 [7] Zhao W R, Ai Z Y, Dai J S, Zhang M 2014 *PLoS ONE* **9** e103671  
 [8] Zhai H S, Liu X L, Wang Z Y, Liu Y Y, Zheng Z K, Qin X Y, Zhang X Y, Wang P, Huang B B 2020 *Chin. J. Catal.* **41** 1613  
 [9] Li Y Y, Wu S, Zheng J W, Peng Y K, Prabhakaran D, Taylor R A, Tsang S C E 2020 *Mater. Today* **41** 34  
 [10] Sang L X, Ma M N 2023 *Chem. J. Chin. Univ.* **44** 20220768 (in Chinese) [桑丽霞, 马梦楠 2023 高等学校化学学报 **44** 20220768]  
 [11] Sang L X, Li Z K 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 103105 (in Chinese) [桑丽霞, 李志康 2024 物理学报 **73** 103105]  
 [12] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605  
 [13] Kunthakudee N, Puangpetch T, Ramakul P, Serivalsatit K, Hunsom M 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 23570  
 [14] Meng H, Maruyama S G, Xiang R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **180** 121773  
 [15] Lu Z X, Wang Y, Ruan X L 2016 *Phys. Rev. B* **93** 064302  
 [16] Majumdar A, Reddy P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4768  
 [17] Zong Z C, Pan D K, Deng S C, Wan X, Yang L N, Ma D K, Yang N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 034401 (in Chinese) [宗志成, 潘东楷, 邓世琛, 万晓, 杨哩娜, 马登科, 杨诺 2023 物理学报 **72** 034401]  
 [18] Giri A, Gaskins J T, Donovan B F, Szejewski C, Warzoha R J, Rodriguez M A, Ihlefeld J, Hopkins P E 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 105105  
 [19] Giri A, Hopkins P E 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903857  
 [20] Wu X, Han Q 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 32564  
 [21] Loh G C, Teo E H T, Tay B K 2012 *Diamond Relat. Mater.* **23** 88  
 [22] Robert S, Leonid Z, Pamela N 2007 *Int. J. Heat Mass Transfer* **50** 3977  
 [23] Samy M, Konstantinos T 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094303  
 [24] Tang Z Y, Wang X X, He C Y, Li J, Chen M X, Tang C, Ouyang T 2024 *Phys. Rev. B* **110** 134320  
 [25] Li Z D, Han L W, Ouyang T, Cao J X, Yao Y S, Wei X L 2025 *Phys. Rev. Mater.* **9** 033804  
 [26] Liu Y, Wu W H, Yang S X, Yang P 2022 *Surf. Interfaces* **28** 101640  
 [27] Wang W D, Pi Z L, Lei F, Lu Y 2016 *AIP Adv.* **6** 035111  
 [28] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1  
 [29] Zong Z C, Deng S C, Qin Y J, Wan X, Zhan J H, Ma D K, Yang N 2023 *Nanoscale* **15** 16472  
 [30] Lin G, Jiang L, Ji P F 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 19853  
 [31] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2016 *Nano Res.* **9** 2372  
 [32] Namsani S, Singh J K 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 2113  
 [33] Pei Q X, Guo J Y, Suwardi A, Zhang G 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 19796  
 [34] Sheng Y F, Hu Y, Fan Z Y, Bao H 2022 *Phys. Rev. B* **105** 075301  
 [35] Liu D J, Wang S M, Yang P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 187302 (in Chinese) [刘东静, 王韶铭, 杨平 2021 物理学报 **70** 187302]  
 [36] Lu C C, Li Z H, Li S C, Li Z, Zhang Y Y, Zhao J H, Wei N 2023 *Carbon* **213** 118250  
 [37] Zhou H B, Zhang G 2018 *Chin. Phys. B* **27** 034401

# Interfacial phonon thermal transport properties of plasmonic-metal-semiconductor composite electrodes\*

ZHENG Zichao LI Zhikang SANG Lixia†

*(Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)*

( Received 27 May 2025; revised manuscript received 12 July 2025 )

## Abstract

Plasmonic solar water splitting is produced on the composite electrode with plasmonic metal nanoparticles loaded on semiconductor, where the localized heating generated by relaxation of the metal's localized surface plasmon resonance (LSPR) under light excitation enhances hydrogen production efficiency. To optimize composite photoanodes for photoelectrochemical water splitting system, the non-equilibrium molecular dynamics simulations are conducted to obtain the interfacial thermal conductivity between plasmonic metals (Cu, Ag, Au) and semiconductors ( $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{MoS}_2$ ) at varying temperatures. The relationship between interfacial thermal conductivity and phonons at different frequencies is investigated via vibrational density of states which is calculated from the velocity autocorrelation functions and subsequent phonon participation ratio. The results indicate that as the temperature increases, the interfacial thermal conductivity of all composite electrode configurations is enhanced. When Cu and Ag are combined with  $\text{TiO}_2$  into Cu- $\text{TiO}_2$  and Ag- $\text{TiO}_2$ , respectively, the thermal transport performances of Cu- $\text{TiO}_2$  and Ag- $\text{TiO}_2$  are superior to Au- $\text{TiO}_2$ , and the interfacial thermal conductivity of Cu- $\text{TiO}_2$  reaches  $973.56 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  at 800 K. With Au as the fixed plasmonic component, Au-ZnO shows that its interfacial thermal conductivity reaches  $324.44 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  at 800 K, which is higher than those of Au- $\text{MoS}_2$  and Au- $\text{TiO}_2$ . Based on the obtained interfacial thermal conductivity of different composite photoanodes, it is predicted that Cu-ZnO is the optimal composite, but its interfacial thermal conductivity is  $547.69 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  at 800 K, second only to Cu- $\text{TiO}_2$ . The analysis of vibrational density of states and phonon participation ratio shows that the low-frequency region (0–10 THz) is the main region for thermal transport, and both interfaces exhibit a high phonon participation ratio range of 0.7–0.8. However, the Cu- $\text{TiO}_2$  possesses much higher vibrational density of states than Cu-ZnO within this critical band. Although Cu-ZnO exhibits a higher phonon participation ratio range in the high-frequency range, its lower overall interfacial thermal conductivity is attributed to the minimal contribution of high-frequency phonons to interfacial thermal conductance. The findings provide optimization strategies based on interfacial thermal transport mechanisms for constructing efficient photoanodes for solar water splitting.

**Keywords:** phonon thermal transport, molecular dynamics, plasmonic metals, composite photoelectrodes**PACS:** 31.15.xv, 44.10.+i, 65.40.-b, 73.40.Ns**DOI:** [10.7498/aps.74.20250683](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250683)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250683](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250683)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52176174).

† Corresponding author. E-mail: [sanglixia@bjut.edu.cn](mailto:sanglixia@bjut.edu.cn)

等离激元金属-半导体复合电极的界面声子热输运特性

郑子超 李志康 桑丽霞

Interfacial phonon thermal transport properties of plasmonic-metal-semiconductor composite electrodes

ZHENG Zichao LI Zhikang SANG Lixia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 193101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250683

CSTR: 32037.14.aps.74.20250683

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250683>

当期内容 View table of contents: <https://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Au-TiO<sub>2</sub>光电极界面声子热输运特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of thermal transport properties of phonons at interface of Au-TiO<sub>2</sub> photoelectrode

物理学报. 2024, 73(10): 103105 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240026>

金刚石/碳纳米管异质界面热导及声子热输运特性

Interface thermal conductance and phonon thermal transport characteristics of diamond/carbon nanotube interface

物理学报. 2024, 73(13): 138102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240323>

石墨烯/GaN异质结构界面热输运性质的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interfacial thermal transport properties of graphene/GaN heterostructure

物理学报. 2024, 73(13): 137901 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240021>

Au(111)薄膜表面等离激元和热载流子输运性质的理论研究

Theoretical study on surface plasmon and hot carrier transport properties of Au(111) films

物理学报. 2022, 71(22): 227801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221166>

热峰作用下单斜ZrO<sub>2</sub>相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic ZrO<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>

氢键对聚丙烯复合材料分子结构与电荷输运特性的影响

Effects of hydrogen bond on molecular structure and charge transport characteristic of polypropylene composites

物理学报. 2025, 74(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250277>